

DOCKET NO.: 258195US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Tanja SCHNEIDER et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/03764

INTERNATIONAL FILING DATE: April 11, 2003

FOR: USE OF HYDROPHOBICALLY MODIFIED COPOLYMERS BASED ON N-VINYL
MONOMERS TO PRODUCE MEMBRANES

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that
the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Germany	102 17 440.7	18 April 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the
International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/03764. Receipt of the certified
copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been
acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

10/507362

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 11 JUN 2003

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen:

102 17 440.7

Anmeldetag:

18. April 2002

Anmelder/Inhaber:

BASF Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen/DE

Bezeichnung:

Verwendung hydrophob modifizierter Copolymere auf
Basis von N-Vinylmonomeren zur Herstellung von
Membranen

IPC:

C 08 J, C 08 L, B 01 D

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 13. März 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

WOST

Patentansprüche

1. Verwendung von Copolymeren A, enthaltend

5

- a) 50 bis 99 Gew.-% mindestens eines N-Vinyllactams oder N-Vinylamins, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpiperidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylimidazol, methyliertem N-Vinylimidazol und N-Vinylformamid, und
- b) 1 bis 50 Gew.-% mindestens eines Monomeren ausgewählt aus der Gruppe der
- b₁) C₈-C₃₀-Alkylester von monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäuren;
- b₂) N-C₈-C₃₀-Alkyl-substituierten Amide von monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäuren;
- b₃) N,N-C₈-C₃₀-Dialkyl-substituierten Amide von monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäuren;
- b₄) Vinylester von aliphatischen C₈-C₃₀-Carbonsäuren;
- b₅) C₈-C₃₀-Alkylvinylether.

10

15

20

zur Herstellung von Membranen.

25 2. Verwendung nach Anspruch 1 von Copolymeren A, enthaltend

- a) 60 bis 99 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon und
- b) 1 bis 40 Gew.-% mindestens eines Monomeren ausgewählt aus der Gruppe der
- b₁) C₈-C₃₀-Alkylester von monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäuren;
- b₂) N-C₈-C₃₀-Alkyl-substituierten Amide von monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäuren;
- b₃) N,N-C₈-C₃₀-Dialkyl-substituierten Amide von monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäuren;
- b₄) Vinylester von aliphatischen C₈-C₃₀-Carbonsäuren;
- b₅) C₈-C₃₀-Alkylvinylether

30

35

40

2

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2 von Copolymeren A, enthaltend
- 5 a) 60 bis 99 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon und
- b) 1 bis 40 Gew.-% mindestens eines Monomeren ausgewählt aus der Gruppe der
- 10 b₁) C₁₂-C₂₂-Alkylester von monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäuren;
- b₂) N-C₁₂-C₁₈-Alkyl-substituierten Amide von monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäuren;
- 15 b₃) N,N-C₁₂-C₁₈-Dialkyl-substituierten Amide von monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäuren;
- b₄) Vinylester von aliphatischen C₈-C₁₈-Carbonsäuren;
- 20 b₅) C₈-C₂₂-Alkylvinylether.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Copolymeren A bis 30 Gew.-% weiterer radikalisch polymerisierbarer Monomere enthalten.
- 25 5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Copolymeren A in Mengen von 0,1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an eingesetzten Polymeren, verwendet werden.
- 30 6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Copolymeren A in Kombination mit einem oder mehreren weiteren Polymeren eingesetzt werden.
- 35 7. Verwendung nach Anspruch 6, wobei als weitere Polymere B hydrophobe Polymere ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Polysulfonen, Polycarbonaten, Polyamiden, Polyvinylchlorid, hydrophob modifizierten Acrylsäurepolymeren, Polyethern, Polyurethanen, Polyurethancopolymeren, wasserunlöslichen Cellulosederivaten und Gemischen solcher Polymeren, eingesetzt werden.
- 40 8. Verwendung nach Anspruch 7, wobei die hydrophoben Polymere B in Mengen von 50 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an eingesetzten Polymeren, verwendet werden.
- 45 9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei als weitere Polymere C hydrophile Polymere ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Polyvinylpyrrolidonen, Polyethylenglykolen, Polyethylenglykolmonoestern, Polyethylenglykolpropylenglykolcopolymeren, wasserlöslichen Cellulose-

3

derivaten, Polysorbaten und Gemischen solcher Polymeren, eingesetzt werden.

10. Verwendung nach Anspruch 9, wobei die hydrophilen Polymere C
5 in Mengen von 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an eingesetzten Polymeren, eingesetzt werden.
11. Semipermeable mit Wasser benetzbare Membran, enthaltend
mindestens ein Copolymer aus
- 10
- a) 50 bis 99 Gew.-% mindestens eines N-Vinyllactams oder
N-Vinylamins, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpiperidon, N-Vinylcaprolactam,
N-Vinylimidazol, methyliertem N-Vinylimidazol und
15 N-Vinylformamid, und
- b) 1 bis 50 Gew.-% mindestens eines Monomeren ausgewählt
aus der Gruppe der
- 20 b₁) C₈-C₃₀-Alkylester von monoethylenisch ungesättigten
C₃-C₈-Carbonsäuren,
b₂) N-C₈-C₃₀-Alkyl-substituierten Amide von mono-
ethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäuren;
b₃) N,N-C₈-C₃₀-Dialkyl-substituierten Amide von mono-
ethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäuren;
25 b₄) Vinylester von aliphatischen C₈-C₃₀-Carbonsäuren, und
b₅) C₈-C₃₀-Alkylvinylether.
12. Membran nach Anspruch 11, erhältlich unter Verwendung von
Copolymeren A in Mengen von 0,1 bis 25 Gew.-%.
- 30
13. Membran nach Anspruch 11 oder 12, enthaltend als hydrophobe
Polymerkomponente B, ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe,
bestehend aus Polysulfonen, Polycarbonaten, Polyamiden, Poly-
vinylchlorid, hydrophob modifizierten Acrylsäurepolymeren,
35 Polyethern, Polyurethanen, Polyurethancopolymeren, Cellulose-
acetaten, Cellulosenitraten und Mischungen davon.
14. Membran nach einem der Ansprüche 11 bis 13, enthaltend ein
hydrophiles Polymer C ausgewählt aus der Gruppe, bestehend
40 aus Polyvinylpyrrolidonen, Polyethylenglykolen, Polyglykol-
monoestern, Copolymeren von Polyethylenglykol mit Propylen-
glykol, wasserlöslichen Derivaten der Zellulose, Polysorbat
und Mischungen davon.

Verwendung hydrophob modifizierter Copolymere auf Basis von N-Vinylmonomeren zur Herstellung von Membranen

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Copolymeren A, enthaltend

10 a) 50 bis 99 Gew.-% mindestens eines N-Vinyllactams oder N-Vinylamins, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpiperidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylimidazol, methyliertem N-Vinylimidazol oder N-Vinylformamid und

15

b) 1 bis 50 Gew.-% mindestens eines Monomeren ausgewählt aus der Gruppe der

b₁) C₈-C₃₀-Alkylester von monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäuren,

20

b₂) N-C₈-C₃₀-Alkyl-substituierten Amide von monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäuren;

b₃) N,N-C₈-C₃₀-Dialkyl-substituierten Amide von monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäuren;

b₂) Vinylester von aliphatischen C₈-C₃₀-Carbonsäuren, und

25

der

b₃) C₈-C₃₀-Alkylvinylether

zur Herstellung von Membranen.

30 Gegenstand der vorliegende Erfindung ist weiterhin eine semipermeable Membran, enthaltend zusätzlich zu den oben beschriebenen Copolymeren ein oder mehrere hydrophobe Polymere sowie ein oder mehrere hydrophile Polymere.

35 Für eine Vielzahl von technischen Anwendungen werden heutzutage Membranen eingesetzt. So kann mit Hilfe von Membranen durch Umkehrosmose Meerwasser in Trinkwasser überführt werden. Weiterhin eignen sich Membranen zur Reinigung industrieller Abwässer oder zur Rückgewinnung von Wertstoffen, beispielsweise zur Rückgewinnung von Lacken durch Ultrafiltration von Elektrotonbändern.

40 Auch in den Bereichen Lebensmitteltechnologie, Medizin und Pharmazie finden Membranen zunehmend Anwendung. So können beispielsweise Lösungen verschiedener Markomoleküle mit Hilfe von Membranen fraktioniert werden oder bei der Hämodialyse Harnstoff und Toxine aus dem Blutstrom entfernt werden. Auch bei der

45 hautkontrollierten Abgabe von Arzneistoffen können Membranen eingesetzt werden.

2

Es ist bekannt, dass die Morphologie einer Membran entscheidend deren Einsatzgebiet bestimmt. Die Selektivität und Permeabilität wird durch die Oberflächenstruktur, -belegung einer porösen Membran definiert, während durch den inneren Aufbau die mechanischen Eigenschaften einer Membran beeinflusst werden. Bei der Fertigung einer Membran ist man daher bestrebt, sowohl Oberfläche als auch innere Struktur durch geeignete Kombination der beim Herstellungsverfahren eingestellten Parameter gezielt zu steuern. Wichtige Einflussgrößen, wie Art und Zusammensetzung der verwendeten Polymeren und Lösungsmittel für die Membranbildung sind ausführlich in EP-A 0 168783 beschrieben worden.

In der EP-A 0 168 783 werden asymmetrische mikroporöse Hohlfasermembranen für die Blutbehandlung beschrieben, welche aus über 90 Gew.-% eines hydrophoben Polysulfons als Matrixpolymer bestehen und weiterhin 1 bis 10 Gew.-% des hydrophilen Polyvinylpyrrolidons enthalten, gut mit Wasser benetzbar sind und eine ausgezeichnete Biokompatibilität aufweisen, d.h. dass die im Blut enthaltenen Stoffe des körpereigenen Abwehrsystems nicht auf die Oberfläche der Membranen ansprechen. Die inkompatiblen hydrophilen Polymere dienen als Porengeber und werden nach Verfestigung aus der Membran herausgewaschen, wobei ein geringer Anteil zum Zwecke der Hydrophilierung der sonst hydrophoben Membran verbleiben soll.

Das Verbleiben eines Teils des hydrophilen PVP in der Matrix des Polysulfons wird gemäß EP-A 0 168 783 dadurch erreicht, dass die Lösung der beiden Polymere in einem eng umrissenen Viskositätsbereich extrudiert wird, womit erreicht wird, dass die Struktur des extrudierten hohlfaserigen Gebildes bis zur Fällung des faserbildenden Polymers aufrecht erhalten bleibt und bei der Fällung zwar der größte Teil des eingesetzten PVP aus der Spinnmasse herausgewaschen wird, aber dennoch ein Teil in der Membran verbleibt.

In der DE-A 19817364 wird die Herstellung von Membranen mit vorbestimmter Hydrophilie und Porosität beschrieben. Dazu wird ein hydrophiles Polymer mit bimodaler Molekulargewichtsverteilung verwendet. Der niedermolekulare, besser nach der Fällung auswaschbare Anteil dient hier zur gezielten Einstellung der Porosität. Der hochmolekulare, weniger gut auswaschbare Anteil hingegen bestimmt die Hydrophilie der Membran.

Aus der EP-A 0 550 798 ist bekannt, dass in Membranen, wie sie beispielsweise gemäß der EP-A 0 168 783 erhalten werden, noch wasserlösliches PVP enthalten ist. Danach lässt sich nicht vermeiden, dass aus diesen Membranen bei vielfacher Wiederverwendung

3

- jeweils minimale Mengen an das zu filtrierende Medium abgegeben werden. Dadurch verändert sich unter anderem das Retentionsverhalten solcher Membranen zu unschärferen Trenngrenzen. Möglichkeiten, das in Polysulfonmembranen enthaltende PVP wasser-
- 5 unlöslich zu machen, werden zum Beispiel in der EP-A 0 082 433 und der EP-A 0 550 798 beschrieben. Dort wird Quervernetzung mittels chemischer Vernetzung bzw. Vernetzung mittels ionisierender Strahlung beschrieben.
- 10 Aus der EP-A 0 876 819 und der EP-A 0 953 358 ist die Verwendung von Copolymeren aus N-Vinyllactamen oder N-Vinylamin-Verbindungen und hydrophob modifizierten Monomeren als Matrixkomponenten zur Herstellung von festen pharmazeutischen oder kosmetischen Darreichungsformen bekannt.
- 15 Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, bei gleichbleibender Porosität der Membran die Auswaschbarkeit der hydrophilisierenden Komponente zu verringern oder ganz zu unterbinden.
- 20 Demgemäß wurde die Verwendung der eingangs definierten Copolymeren A bei der Herstellung von semipermeablen Membranen sowie die entsprechenden Membranen gefunden.
- 25 Als Komponenten a) der Copolymeren A seien folgende polymerisierbare hydrophile Comonomere genannt:
- N-Vinyllactame und N-Vinylamine, insbesondere N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpiperidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylimidazol, N-Vinyl-
- 30 2-Methylimidazol, N-Vinyl-4-Methylimidazol sowie N-Vinylformamid.
- Bevorzugte hydrophile Komponenten sind N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylimidazol und N-Vinylcaprolactam, besonders bevorzugt N-Vinylpyrrolidon.
- 35 Der Anteil der hydrophilen Monomerbausteine a) im Copolymerisat liegt im Bereich von 50 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 60 bis 99 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 65 bis 98 Gew.-%.
- 40 Als Komponenten b) seien folgende polymerisierbare hydrophobe Comonomere genannt:
- b₁) Ester monoethylenisch ungesättigter C₃-C₈-Carbonsäuren mit einem C₈-C₃₀-Alkohol, bevorzugt einem C₁₂-C₂₂-Alkohol.

4

Unter monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen sind beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Dimethacrylsäure, Ethacrylsäure, Maleinsäure, Citraconsäure, Methylenmalonsäure, Allylessigsäure, Vinylessigsäure, Croton-
5 säure, Fumarsäure, Mесаconsäure und Itaconsäure zu verstehen.

Aus dieser Gruppe von Carbonsäuren werden bevorzugt Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure oder Mischungen der genannten Carbonsäuren, besonders bevorzugt Methacrylsäure, verwendet.

10

Besondere Bedeutung kommt hierbei den Acryl- bzw. Methacrylsäureestern mit Fettalkoholen einer Kettenlänge von 12 bis 22 Kohlenstoffatomen zu.

15 Bevorzugt seien hier genannt: Myristylacrylat, Cetylacrylat, Stearylacrylat, Oleylacrylat, Behenylacrylat, Myristylmethacrylat, Cetylmethacrylat, Stearylmethacrylat, Oleylmethacrylat, Behenylmethacrylat, wobei aus dieser Gruppe besonders die C₁₂-C₂₂-Alkylester der Methacrylsäure bevorzugt sind.

20

Als weitere hydrophobe Comonomere b₂) können N-C₈-C₃₀-Alkyl- oder b₃) N,N-C₈-C₃₀-Dialkyl-substituierte Amide von monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäuren eingesetzt werden, wobei es sich bei den Alkylresten um aliphatische oder cycloaliphatische Alkylreste mit 8 bis 30, bevorzugt 8 bis 22, besonders
25 bevorzugt 12 bis 18 Kohlenstoffatomen handelt.

Die amidierten monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen können, wie bereits oben genannt, beispielsweise
30 für Acrylsäure, Methacrylsäure, Dimethacrylsäure, Ethacrylsäure, Maleinsäure, Citraconsäure, Methylenmalonsäure, Allylessigsäure, Vinylessigsäure, Crotonsäure, Fumarsäure, Mесаconsäure und Itaconsäure stehen.

35 Aus dieser Gruppe von Carbonsäuren werden ebenfalls bevorzugt Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure oder Mischungen der genannten Carbonsäuren verwendet.

Bevorzugte amidierte Comonomere sind beispielsweise N-Octylacrylamid, N-(2-Ethylhexyl)acrylamid, N-Nonylacrylamid, N-Decylacrylamid, N-Laurylacrylamid, N-Myristylacrylamid, N-Cetylacrylamid, N-Stearylacrylamid, N-Oleylacrylamid, N-Behenylacrylamid, N-Octylmethacrylamid, N-(2-Ethylhexyl)methacrylamid, N-Nonylmethacrylamid, N-Decylmethacrylamid, N-Laurylmethacrylamid,
40 N-Myristylmethacrylamid, N-Cetylmethacrylamid, N-Stearylmethacrylamid, N-Oleylmethacrylamid, N-Behenylmethacrylamid, wobei
45

5

aus dieser Gruppe besonders die C₁₂-C₁₈-Alkylamide hervorzuheben sind.

Als weitere zusätzliche Komponente b) können Vinylester

- 5 langkettiger aliphatischer, gesättigter oder ungesättigter C₈-C₃₀-Carbonsäuren, wie z.B. Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Arachinsäure, Behensäure, Lignocerinsäure, Cerotinsäure sowie Melissensäure eingesetzt werden. Bevorzugt finden Vinylester der oben genannten
- 10 C₈-C₁₈-Carbonsäuren Verwendung.

Ferner können als Comonomere b₅) C₈-C₃₀-Alkyl-Vinylether, bevorzugt C₈-C₂₂-Alkyl-Vinylether copolymerisiert werden.

- 15 Als bevorzugte C₈-C₂₂-Alkylreste der Vinylether seien unverzweigte Alkylketten wie z.B. n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl sowie n-Octadecyl genannt.
- 20 Der Anteil der hydrophoben Monomerbausteine b) im Copolymerisat A liegt im Bereich von 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 2 bis 35 Gew.-%.

Selbstverständlich können auch Mischungen aus zwei oder mehreren

- 25 Carbonsäureestern, Carbonsäureamiden, Alkylvinylethern oder Vinylestern eingesetzt werden, solange die Summe der Anteile dieser Comonomere nicht 50 Gew-% überschreitet.

Gegebenenfalls kann es sinnvoll sein, neben den bereits genannten

- 30 Monomerbausteinen a) und b) die im folgenden aufgezählten Comonomere c) für die Polymerisation zu verwenden:

Monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Dimethacrylsäure, Ethacrylsäure,

- 35 Maleinsäure, Citraconsäure, Methylenmalonsäure, Allylessigsäure, Vinyllessigsäure Crotonsäure, Fumarsäure, Mesaconsäure und Itaconsäure. Aus dieser Gruppe von Monomeren verwendet man vorzugsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure oder Mischungen der genannten Carbonsäuren.

40

Die monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren können in Form der freien Säure und - soweit vorhanden - der Anhydride oder in partiell oder in vollständig neutralisierter Form bei der Copolymerisation eingesetzt werden. Zur Neutralisation ver-

- 45 wendet man vorzugsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallbasen, Ammoniak oder Amine, z.B. Natronlauge, Kalilauge, Soda, Pottasche, Natriumhydrogencarbonat, Magnesiumoxid, Calciumhydroxid,

6

Calciumoxid, gasförmiges oder wässriges Ammoniak, Triethylamin, Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Morpholin, Diethylen-triamin oder Tetra-ethylenpentamin.

- 5 Weitere geeignete Comonomere c) sind beispielsweise die C₁-C₄-Alkyl- oder Hydroxyalkyl-Ester, Amide und Nitrile der oben angegebenen Carbonsäuren, z.B. Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Methacrylsäure-methylester, Methacrylsäure-ethylester, Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxy-
10 butylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxyisobutylacrylat, Hydroxyisobutylmethacrylat, Maleinsäure-monomethylester, Maleinsäuredimethylester, Maleinsäuremono-ethylester, Maleinsäurediethylester, Acrylamid, Methacrylamid, N-Dimethylacrylamid, N-tert.-Butylacrylamid, Acrylnitril,
15 Methacrylnitril, Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethyl-acrylat, Diethylaminoethylmethacrylat sowie die Salze der zuletzt genannten Monomeren mit Carbonsäuren oder Mineralsäuren sowie die quaternierten Produkte.
- 20 Außerdem eignen sich als andere copolymerisierbare Monomere Acrylamidoglycolsäure, Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylsäure-(3-sulfo-propyl)ester, Methacrylsäure(3-sulfopropyl)ester und Acrylamido-methylpropansulfonsäure sowie Phosphonsäuregruppen enthaltende
25 Monomere, wie Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure und Acryl-amidomethanpropanphosphonsäure.

- Der Anteil der Monomerbausteine c) im Copolymerisat kann im Bereich von 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 20 Gew.-%, besonders
30 bevorzugt im Bereich von 0 bis 10 Gew.-% liegen, wobei sich die Gew.-% Angaben der Komponenten a) bis c) zu 100 % addieren.

Bevorzugte Verwendung finden wasserunlösliche Copolymere A, enthaltend

- 35 a) 60 bis 99 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon und
- b) 1 bis 40 Gew.-% mindestens eines Monomeren ausgewählt aus der Gruppe der
- 40 b₁) C₈-C₃₀-Alkylester von monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäuren;
- b₂) N-C₈-C₃₀-Alkyl-substituierten Amide von monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäuren;
- b₃) N,N-C₈-C₃₀-Dialkyl-substituierten Amide von mono-
45 ethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäuren;
- b₄) Vinylester von aliphatischen C₈-C₃₀-Carbonsäuren;
- b₅) C₈-C₃₀-Alkylvinylether.

7

Besonders bevorzugte Verwendung finden wasserunlösliche Copolymere A, enthaltend

a) 60 bis 99 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon und

5

b) 1 bis 40 Gew.-% mindestens eines Monomeren ausgewählt aus der Gruppe der

b₁) C₁₂-C₂₂-Alkylester von monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäuren;

10

b₂) N-C₁₂-C₁₈-Alkyl-substituierten Amide von monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäuren;

b₃) N,N-C₁₂-C₁₈-Dialkyl-substituierten Amide von monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäuren;

b₄) Vinylester von aliphatischen C₈-C₁₈-Carbonsäuren;

15

b₅) C₈-C₂₂-Alkylvinylether.

Insbesondere kommen Copolymere A, die als Monomerbausteine b) die Monomeren b₁) mit einem Alkylrest der Kettenlänge C₁₄ bis C₁₈ enthalten, in Betracht.

20

Die Herstellung der Copolymerisate erfolgt nach bekannten Verfahren, z.B. der Lösungs-, Fällungs-, Emulsions- oder umgekehrte Suspensionspolymerisation unter Verwendung von Verbindungen, die unter den Polymerisationsbedingungen Radikale bilden.

25

Die Polymerisationstemperaturen liegen üblicherweise in dem Bereich von 30 bis 200, vorzugsweise 40 bis 110°C.

Geeignete Initiatoren sind beispielsweise Azo- und Peroxyverbindungen sowie die üblichen Redoxinitiatorsysteme, wie Kombinationen aus Wasserstoffperoxid und reduzierend wirkenden Verbindungen, z.B. Natriumsulfit, Natriumbisulfit, Natriumformaldehydsulfoxilat und Hydrazin.

30

Die Copolymeren A besitzen K-Werte von mindestens 20, vorzugsweise 25 bis 100, besonders bevorzugt 30 bis 80. Die K-Werte werden bestimmt nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Band 13, 58 bis 64 und 71 bis 74 (1932) in wässriger oder alkoholischer Lösung bei 25°C, bei Konzentrationen, die je nach K-Wert-Bereich

40

zwischen 0,1 % und 5 % liegen.

Das mittlere Molekulargewicht der erfindungsgemäß verwendeten Polymere A liegt im Bereich von 30000 bis 10000000, bevorzugt 35000 bis 2000000, besonders bevorzugt von 40000 bis 1500000.

45

8

Die erhaltenen Polymer-Dispersionen oder Lösungen können durch verschiedene Trocknungsverfahren wie z.B. Sprühtrocknung, Fluidized Spray Drying, Walzentrocknung oder Gefriertrocknung in Pulverform überführt werden, aus der sich durch Redispersieren 5 in Wasser erneut eine wässrige Dispersion herstellen lässt.

Neben den erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymeren A enthalten die Membranen als weitere Komponente B ein oder mehrere Polymere ausgewählt aus der Gruppe der Polysulfone wie Polyarylether- 10 sulfone, Polycarbonate, Polyamide, Polyvinylchlorid, hydrophob modifizierte Acrylsäurepolymere, Polyether, Polyurethane, Polyurethancopolymere, wasserunlösliche Cellulosederivate wie Celluloseacetate, Cellulosenitrate und Mischungen davon. Die Herstellung dieser Polymeren ist allgemein bekannt. Sie können bei 15 der Herstellung der Membranen in Mengen von 50 bis 90,9 Gew.-%, bevorzugt 60 bis 90 Gew.-%, eingesetzt werden. Bevorzugt werden Polysulfone, Polyamide oder Blends aus Polysulfonen und Polyamiden eingesetzt.

20 Zusätzlich können die Membranen noch ein oder mehrere hydrophile Polymeren C ausgewählt aus der Gruppe der Polyvinylpyrrolidone, Polyethylenglykole, Polyglykolmonoester, Poly-ethylenglykol-propylenglykol-copolymere, wasserlöslichen Cellulosederivate und der Polysorbate enthalten. Diese hydrophilen Polymere C können 25 in Mengen von 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 40 Gew.-% bei der Herstellung der Membranen eingesetzt werden. Bevorzugt werden als Polymere C Polyvinylpyrrolidone eingesetzt, besonders bevorzugt in Kombination mit Polysulfonen, Polyamiden oder Blends aus Polysulfonen und Polyamiden.

30

Grundsätzlich eignen sich die erfindungsgemäß verwendeten Copolymere A zur Herstellung von verschiedensten benetzbaren Membrantypen wie mikroporösen Membranen, beispielsweise mikroporösen Hohlfasermembranen, homogenen Membranen, symmetrischen 35 oder asymmetrischen Membranen. Bevorzugt lassen sich mikroporöse oder asymmetrische Membranen herstellen. Die Herstellung der verschiedenen Membrantypen ist dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannt.

40 Im allgemeinen werden die verschiedenen Komponenten in eine Lösung überführt, mit der dann auf geeignete Weise wie Gießen oder Spinnen die Formgebung erfolgt.

Die Herstellung der Membranen erfolgt auf an sich bekannte Weise, beispielsweise durch ein Phaseninversionsverfahren, wie es in der EP-A 082 433, auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird, beschrieben ist.

5

Weiterhin können auch Hohlfasermembranen durch Extrusion und Fällung einer polymerisathaltigen Spinnlösung erhalten werden. Ein solches Verfahren ist zum Beispiel in der EP-A 168 783, auf die hiermit ebenfalls Bezug genommen wird, beschrieben.

10

Überraschenderweise zeigte sich, dass sich bei Verwendung der erfindungsgemäßen Copolymere A der Anteil an auswaschbaren wasserlöslichen Polymerkomponenten einer Membran reduziert wird. Bei gleichbleibender Hydrophilie der Membranoberfläche ergaben sich, bei einer teilweisen oder vollständigen Substitution der wasserlöslichen Polymere durch die Copolymere eine permanente Membranoberfläche in Bezug auf Porengrößen und -verteilung.

15

Die folgenden Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren veranschaulichen, ohne es jedoch zu beschränken.

20

Beispiele

Beispiel 1

25

Eine Polymerlösung aus 16 Gew.-% Polysulfon (Ultrason E 6020P, BASF), 1 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon mit einem K-Wert von 90, 7 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon mit einem K-Wert von 30 und 1 Gew.-% eines Vinylpyrrolidon-Stearylmethacrylat-Copolymerisats (VP:StMA=70:30) in N-Methylpyrrolidon wurde mittels einer Gießvorrichtung ein 200 µm dicker Polymerfilm auf eine PVC-Trägerbahn aufgetragen und in Wasser für 10 min bei 20°C koaguliert. Die Membran wurde bei 40°C für 24 h getrocknet.

30

Die trockene Membran wurde ausgewogen und im Anschluss für 30 min mit Wasser durchströmt. Der Gewichtsverlust wurde nach erneutem Trocknen bei 40°C für 24 h bestimmt. Zur Beurteilung des Auswaschens der hydrophilen Polymerkomponenten wurde dieses Verfahren zweimal nach 20 h bzw. 36 h Wasserdurchströmung wiederholt.

40

10

Beispiel 2 bis 6

Die Membrane wurden aus Polymerlösungen unterschiedlicher Zusammensetzung analog der Herstellvorschrift aus Beispiel 1 erhalten. Der Gewichtsverlust der Membrane in den folgenden Beispielen wurde analog Beispiel 1 bestimmt.

Bei- spiel	B Polysulfon [Gew.-%]	C PVP K30 [Gew.-%]	C PVP K90 [Gew.-%]	Copolymerisat A [Gew.-%] Zusammensetzung VP/SMA 70:30	Gewichtsverlust [%]		
					0,5 h	20 h	36 h
1	64	28	4	4	14,7	22,6	24,5
2	64	28	0	8	11,8	21,4	23,1
3	64	28	8	0	11,4	26,1	28,3
4	53,3	33,3	6,6	6,6	21,2	35,2	35,9
5	53,3	33,3	0	13,3	17,9	34,4	35,3
6	53,3	33,3	13,3	0	27,2	43,4	44,4

Die in der Tabelle angegebenen Gewichtsprozentage beziehen sich auf den theoretisch zu erwartenden Gehalt im Trockenzustand der Membran.

Beispiel 7 bis 12

An den gemäß den Beispielen 1 bis 6 erhaltenen Membranen wurden Kontaktwinkelmessungen mit einem Kontaktwinkelmessgerät des Typs OCAH200 der Fa. Data Physics durchgeführt.

Bei- spiel	Membran aus Beispiel	Kontaktwinkel (dest. Wasser) [Grad]		
		0,1 s	1 s	10 s
7	1	72	69	69
8	2	78	74	74
9	3	71	68	68
10	4	74	72	71
11	5	71	71	69
12	6	75	71	71

40

45

Verwendung hydrophob modifizierter Copolymere auf Basis von N-Vinylmonomeren zur Herstellung von Membranen

5 Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Copolymeren A, enthaltend

- 10 a) 50 bis 99 Gew.-% mindestens eines N-Vinyllactams oder N-Vinylamins, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpiperidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylimidazol, methyliertem N-Vinylimidazol und N-Vinylformamid, und
- 15 b) 1 bis 50 Gew.-% mindestens eines Monomeren ausgewählt aus der Gruppe der
- b₁) C₈-C₃₀-Alkylester von monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäuren;
- 20 b₂) N-C₈-C₃₀-Alkyl-substituierten Amide von monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäuren;
- b₃) N,N-C₈-C₃₀-Dialkyl-substituierten Amide von monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäuren;
- b₄) Vinylester von aliphatischen C₈-C₃₀-Carbonsäuren;
- 25 b₅) C₈-C₃₀-Alkylvinylether

zur Herstellung von Membranen.

30

35

40

45

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.